

УДК 544.137

## Квантово-химическое исследование эндоэдральных иттриевых металлофуллеренов

**Анастасия С. Холтобина\***

Сибирский Федеральный Университет, Свободный 79, Красноярск, 660041, Россия

Институт физики им. Л. В. Киренского, Академгородок 50/38, Красноярск, 660036, Россия

**Александр А. Кузубов†**

Сибирский Федеральный Университет, Свободный 79, Красноярск, 660041, Россия

Институт физики им. Л. В. Киренского, Академгородок 50/38, Красноярск, 660036, Россия

**Максим А. Высотин‡**

Институт физики им. Л. В. Киренского, Академгородок 50/38, Красноярск, 660036, Россия

Сибирский Федеральный Университет, Свободный 79, Красноярск, 660041, Россия

**Александр С. Федоров§**

Институт физики им. Л. В. Киренского, Академгородок 50/38, Красноярск, 660036, Россия

Сибирский Федеральный Университет, Свободный 79, Красноярск, 660041, Россия

, ,

*Структурные и электронные свойства одиночного комплекса  $Y@C_{82}$ , структуры, состоящей из двух комплексов  $Y@C_{82}$ , а также данного комплекса в периодических условиях были исследованы в рамках DFT-GGA подхода. Моделирование эндоэдральных металлофуллеренов  $Y@C_{82}$  показало возможность формирования из них стабильных кристаллических структур, которые обладают сегнетоэлектрическими свойствами, что может быть применено в электронике и сегнетоэлектрической памяти.*

*Ключевые слова: Эндоэдральные металлофуллерены,  $Y@C_{82}$ , сегнетоэлектрические свойства, метод функционала плотности.*

## 1. Введение

Эндоэдральные фуллерены являются интересным классом фуллеренов, потому как известно, что происходит переход электрона из атома металла, находящегося внутри полости фуллерена, в углеродную полость, и это зачастую изменяет электронные и магнитные свойства фуллеренов [1]. В частности эндоэдральные металлофуллерены были получены несколькими исследовательскими группами [2, 3]. В 1995 Таката и коллеги впервые изучили порошок  $Y@C_{82}$ , используя рентгеновские лучи в синхротроне, чтобы подтвердить эндоэдральную природу ЭМФ [3]. Однако всё ещё не до конца ясно, содержал ли образец чистый изомер

\*akholtobina93@mail.ru

†alexkuzubov@gmail.com

‡visotin.maxim@gmail.com

§alex99@iph.krasn.ru

© Siberian Federal University. All rights reserved

Y@C<sub>82</sub> либо это была смесь двух или более региоизомеров. На сегодняшний день структуры новых ЭМФ могут быть предсказаны, исходя из первых принципов (зная только формулу молекулы), с высокой степенью соответствия с результатами работ рентгеноструктурного анализа монокристаллов [4]. Потенциальные применения эндоэдральных фуллеренов были также предсказаны, основываясь на их оригинальных электронных, физических и химических свойствах, среди них: суперпроводники [5], металлофуллереновые лазеры [5], сегнето-электрические материалы [6, 7], устройства нанопамати [5], а также квантовые компьютеры [8] и т. д.

## 2. Методы

В данной работе проведено квантово-химическое исследование эндоэдральных комплексов Y@C<sub>82</sub> с использованием программного пакета OpenMX (Open source package for Material eXplorer), предназначенного для наноразмерного моделирования, основывающегося на теории функционала плотности DFT, псевдопотенциалах, сохраняющих норму и псевдоатомных локализованных базисных функциях. Осуществлено моделирование ряда систем, в числе которых одиночный комплекс Y@C<sub>82</sub>, структура, состоящая из двух комплексов Y@C<sub>82</sub>, а также данный комплекс в периодических условиях (гранецентрированная кубическая ячейка с  $a=11.457\text{\AA}$ ) [9]. Потенциальные барьеры переходов иттрия были рассчитаны с использованием метода NEB. Для поиска пути минимальной энергии (ПМЭ) в геометрическом фазовом пространстве, соединяющем две стабильные структуры был применён метод упругой ленты, который поддерживает программный пакет OpenMX. Обратное пространство в первой зоне Брлюэна при оптимизации геометрии элементарных ячеек автоматически разбивали на сетку по схеме Монхорста-Пака [10]. Сетка k-точек содержала  $1 \times 1 \times 1$  точек вдоль направлений a, b и c соответственно.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1 Расположение иттрия в полости фуллерена

Поскольку молекула фуллерена C<sub>82</sub> имеет эллипсоидную форму, атом Y может занимать в его полости несколько неэквивалентных положений. Среди них можно отметить положения high (в верхней части молекулы), а также low1 и low2 слева и справа на более ровной нижней части молекулы соответственно (Рисунок 1В). Оказалось, что наиболее низкой энергией связи, рассчитанной по формуле 1, из них обладали оба положения low (-5.154 и 5.152 эВ соответственно), что указывает на эквивалентность данных позиций, в то время как энергия связи для положения high составила -4.788 эВ. Кроме того для систем high и low был рассчитан дипольный момент, который составил 2.638 и 2.859 Д соответственно.

$$E_{bond} = E_{complex} - E_{ful} - E_Y \quad (1)$$

где  $E_{complex}$  – полная энергия эндоэдрального комплекса Y@C<sub>82</sub>,  $E_{ful}$  – полная энергия фуллерена,  $E_Y$  – энергия атома иттрия.

$$P = \frac{e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}}} \quad (2)$$

Рис. 1: А Направление дипольного момента для положения low; В Переходы атома Y между положениями high-low, low-high, low-low; С Направления, по которым было приложено электрическое поле

Рис. 2: Барьеры перехода атомов Y в структурах, состоящих из двух комплексов Y@C<sub>82</sub>

где  $\Delta E_i$  - разница полных энергий комплексов Y@C<sub>82</sub> с различными положениями атома иттрия.

Вероятность заселения, рассчитанная по формуле 2, составила для high и low  $2.6 \times 10^{-7}$  и  $\sim 0.5$  соответственно. Поскольку вероятность заселения состояния high мала, поляризуемость системы будет определяться дипольным моментом состояния low. Далее были изучены барьеры взаимных переходов атома Y между всеми рассмотренными положениями: из high в low, из low в high, из low1 в low2 (величины барьера в 0.230, 0.596 и 1.282 эВ соответственно). Следовательно, более вероятно осуществление перехода атома Y из положения high в положение low вдоль направления 111 в кристалле.

### 3.2 Структура, состоящая из двух комплексов Y@C<sub>82</sub>

Для структуры, состоящей из двух молекул Y@C<sub>82</sub>, расположенных таким же образом, как и в кристалле, также было проведено моделирование нескольких возможных положений атомов Y, обозначенных как high1-high2 (h1h2), low1right-high2 (l1rh2), low1right- low2left (l1r\_l2l), low1left- low2right (l1l\_l2r), low1left- low2left (l1l\_l2l) см. Рис. 2. Наименьшая энергия связи из всех исследованных геометрий обнаружена для геометрии l1r\_l2l (-5.186 эВ). Рисунок 2 иллюстрирует барьеры возможных переходов атомов Y в этих структурах.

Таблица 1: Энергии связи, энергии связи двух молекул и заряды на атомах Y для структур, состоящих из двух комплексов Y@C<sub>82</sub>

Структура	$E_{bond\_Me}$ (эВ)	$E_{bond\_2mol}$ (эВ)	Заряд атома Y
h1h2	-4.800	-0.034	0.428
l1r_h2	-5.007	-0.083	0.307
l1r_l2l	-5.186	-0.076	0.305
l1l_l2r	-5.155	-0.012	0.307
l1l_l2l	-5.158	-0.017	0.304

В таблице 1 представлены энергии связи, энергии связи двух молекул (аналог энергии кристаллической решетки для структур, состоящих из двух комплексов Y@C<sub>82</sub>), которые показывают, что геометрии с наиболее низкой энергией являются также геометрии с положениями атома Y low. Из таблицы 1 также видно, что заряд на атоме Y практически идентичен для различных структур, что свидетельствует о том, что на дипольный момент оказывает влияние лишь расположение атома Y.

### 3.3 Кристаллическая структура

Также было проведено моделирование кристаллической структуры Y@C<sub>82</sub> [9], по аналогии с предыдущими расчетами исследованы различные положения атома Y: high, low1 и low2,

Рис. 3: Зависимость дипольного момента от электрического поля (А) и заряда атома иттрия от электрического поля (В) для различных направлений приложенного поля

среди которых наиболее выгодными, как и в случае одиночных молекул, оказались положения low (таблица 2). Кроме того, были рассчитаны энергии кристаллической решетки (формула 3) для всех этих структур.

$$E_{crystal\_lat} = E_{crystal} - nE_{complex} \quad (3)$$

где  $E_{crystal}$  – полная энергия модели кристалла,  $n$  – число молекул  $Y@C_{82}$  в модели кристалла,  $E_{complex}$  – полная энергия  $Y@C_{82}$ .

Кроме того было исследовано изменение дипольного момента в зависимости от величины электрического поля, приложенного вдоль направления перехода из положения high в low, и вдоль направления дипольного момента (Рисунок 1А). В результате чего были обнаружены квадратичная и линейная зависимости соответственно (Рисунок 3).

Таблица 2: Энергии связи, энергии кристаллической решетки заряды на атомах Y для кристаллических структур с различными положениями атома Y

Структура	$E_{bond\_Me}$ (эВ)	$E_{cryst}$ (эВ)	Заряд атома Y
high	-5.240	-0.452	0.424
low1	-5.610	-0.458	0.295
low2	-5.579	-0.425	0.299

Исследование барьеров перехода из положения high в low (0.661 эВ) и из low1 в low2 (1.229) показали, что они незначительно отличаются от барьеров аналогичных переходов в одиночных молекулах (рисунок 1). Также стоит отметить, что при данных переходах происходит синхронное смещение атомов Y во всех молекулах  $C_{82}$ . Данные величины барьеров перехода сравнимы с аналогичными значениями для распространенных сегнетоэлектриков (например, 0,44 эВ в дигидроортофосфате калия [11]), что позволяет рассматривать подобные кристаллические структуры фуллеренов в качестве перспективных сегнетоэлектрических материалов. Кроме того была создана модель кристалла  $Y@C_{82}$ , состоящая из четырёх молекул  $Y@C_{82}$ , расположенных так же, как и в ГЦК. Противоположно предыдущему описанию, в данной модели было рассмотрено смещение атома Y, в одной из молекул  $Y@C_{82}$  в положения high и low, в котором атом Y помещался в положение у правой стенки фуллерена, в то время как в остальных молекулах он находился у левой (рисунок 3 В).

## Заключение

Таким образом, результатом моделирования эндоэдральных комплексов  $Y@C_{82}$  является возможность формирования стабильных структур подобного типа, как в виде отдельной молекулы, так и в кристаллической форме с сегнетоэлектрическими свойствами, что может быть применено в области радиоэлектроники и автоматики (при разработке пьезоэлектрических устройств, конденсаторов и температурных датчиков).

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-43-242148), Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности» в рамках научного проекта N 16-43-242148 (соглашение 35/16 от 18.11.2016) и президентской программы Российская Научная Школа НШ 7559.2016.2.*

## Список литературы

- [1] Yung S and Wang C- R 2014 Word Scientific p 433.
- [2] Ross M M, Nelson H H, Callahan J H, McElvany S W 1992 J. Phys. Chem. 96 5231.
- [3] McElvany S W 1992 J. Phys. Chem. 96 4935.
- [4] Takata M, Umeda B, Nishibori E, Sakata M, Saitot Y, Ohno M, Shinohara H 1995 Nature 377 46–49.
- [5] Bao L, Pan C, Slanina Z, Uhlik F, Akasaka T, and Lu X 2016 Angew. Chem. Int. Ed. 55 1–6.
- [6] Bethune D S, Johnson R D, Salem J R, Devries M S, Yannoni C S 1993 Nature 366 123.
- [7] Cioslowski J J 1992 Am. Chem. Soc. 113 4139.
- [8] Popov A A, Yang S, Dunsch L 2013 Chemical reviews 113 5989-6113.
- [9] Suematsu H, Murakami Y, Kawata H, Fujii Y, Hamaya N, Shimomura O, Kikuchi K, Achiba Y, Ikemoto I 1994 Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 349 01994.
- [10] Monkhorst H J and Pack J D 1976 Phys. Rev. B 13 5188.
- [11] Strukov B A, Shaidshstein I V, Pavlovskaya T V, Grabovskii S V, Uesu Y, Fukunaga M and Carman L 2002 Ferroelectrics 267 329.

## Quantum-chemical research of endohedral yttrium metallofullerenes

**Anastasia S. Kholobina, Aleksandr A. Kuzubov, Maxim A. Visotin,  
and Aleksandr S. Fedorov**

---

*The structural and electronic properties of single molecule  $Y@C_{82}$ , their join couple and crystal structure of  $Y@C_{82}$  were investigated by DFT-GGA approach. The calculations show that  $Y@C_{82}$  form stable crystal structures wich may have ferroelectric properties, so they can be applied in electronics as a ferroelectric memory.*

*Keywords: Endohedral metallofullerenes,  $Y@C_{82}$ , ferroelectric properties, density functional theory*